



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81108697.4

(51) Int. Cl.³: **C 08 F 210/02**

(22) Anmelddatag: 22.10.81

C 08 L 1/18, C 10 M 1/28
//(C08F210/02, 238/00)

(30) Priorität: 12.12.80 DE 3046802

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.06.82 Patentblatt 82/25

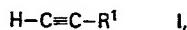
(72) Erfinder: Vogel, Hans-Henning, Dr.
Hans-Purrmann-Strasse 7C
D-6710 Frankenthal(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL SE

(72) Erfinder: Schramm, Manfred
Buergermeister-Lamberth-Strasse 31
D-6806 Viernheim(DE)

(54) Ethylen-Alkin-Copolymerisate, deren Herstellung und Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten.

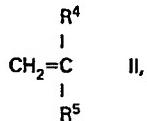
(57) Die Erfindung betrifft Ethylen-Alkin-Copolymerisate mit einem durchschnittlichen Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, zwischen 500 und 500 000, bevorzugt zwischen 500 und 10 000, insbesondere zwischen 1 000 und 5 000, die einpolymerisiert enthalten
(A) mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen und
(B) eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei $R^1 = (OCH_2CH_2)_nH$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20 und $R^2 = -OH$, $-OCOR^3$ oder $-COOR^3$ bedeuten und R^3 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist.

Geeignet sind insbesondere ternäre Ethylen-Alken-Copolymerisate, bestehend aus 50 bis 99 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (A) und 0,5 bis 30 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (B) sowie zusätzlich

(C) 0,5 bis 49,5 Gewichtsprozent eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II)



wobei $R^4 = H$ oder CH_3 und $R^5 = -OOC-R^6$ oder $-COOR^6$ und R^6 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe aus (A), (B) und (C) 100 ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Ethylen-Alkin-Copolymerisate, wobei die Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls mit einem olefinisch ungesättigten Ester der allgemeinen Formel II in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen von 150 bis 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsre-

EP 0 054 138 A1

. / ...

glers durchgeführt wird, wobei man in Gegenwart von 200 bis 4000 Molppm Peroxid, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert.

Die Ethylen-Alkin-Copolymerisate können als Zusatz zu Erdöldestillaten in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gewichtsprozent verwendet werden.

Ethylen-Alkin-Copolymerisate, deren Herstellung und Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten

Die Erfindung betrifft Ethylen-Alkin-Copolymerisate sowie
5 Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate, deren Herstellung und deren Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten.

Bei derartigen Copolymerisaten sind Stoffeigenschaften erforderlich, die einerseits eine ausgeprägte Wirksamkeit
10 zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Erdöldestillaten zeigen, und die andererseits durch ein genügend einfaches Herstellverfahren machbar sein sollen.

Es ist bekannt, zur Erfüllung dieser Erfordernisse den
15 Erdöldestillaten Copolymerisate des Ethylens mit Vinylcarbonsäureestern zuzusetzen, wobei die Copolymerisate Zahlenmittel des Molekulargewichts kleiner als 3000 aufweisen (vgl. z.B. US-PS 3 567 639, US-PS 3 389 979 oder US-PS 3 159 608).

20 Die für die Verwendung in Erdöldestillaten bekannten Ethylen-Vinylcarbonsäureester-Co- bzw. -Terpolymerisate weisen aber noch den Nachteil auf, daß sie nicht universell in allen Erdöldestillaten gleich gut wirksam sind.

25 Vielmehr hängt die Wirkung der bekannten Zusatzstoffe unter anderem entscheidend von der Provenienz des dem Erdöldestillat zugrunde liegenden Rohöls, der angewendeten Verarbeitungstechnik für das Rohöl und von der Art und Menge an n-Paraffinkohlenwasserstoffen im Erdöldestillat,
30 d.h. z.B. auch von der Siedelage bzw. dem Siedepunkt des Erdöldestillats ab.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Ethylen-Alkin-Copolymerisate und Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate
35 zu schaffen.

Fre/BL

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Ethylen-Alkin-Copolymerisate und Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate nach einem einfachen Verfahren herzustellen.

- 5 Eine dritte Aufgabe besteht darin, neue Polymerisate aufzufinden, die eine hohe Wirksamkeit zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Erdöldestillaten aufweisen, ohne daß die eingangs geschilderten Nachteile auftreten.
- 10 Diese Aufgaben wurden erfindungsgemäß gelöst durch Ethylen-Alkin-Copolymerisate mit einem durchschnittlichen Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, zwischen 500 und 500.000, bevorzugt zwischen 500 und 10.000, insbesondere zwischen 1000 und 15 5000, die einpolymerisiert enthalten:
- (A) mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen, bezogen auf das Copolymerisat und
- (B) eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel (I)
- 20



wobei $\text{R}^1 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20 und $\text{R}^2 = -\text{OH}$, $-\text{OCOR}^3$ oder $-\text{COOR}^3$ bedeuten und R^3 eine 25 geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist.

Bevorzugt sind ternäre Ethylen-Alkin-Alken-Copolymerisate bestehend aus 50 bis 99 Gewichtsprozent der einpolymerisierten Einheiten (A) und 0,5 bis 30 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (B) sowie zusätzlich 0,5 bis 30 49,5 Gewichtsprozent (C) eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II)



- 5 wobei R^4 = H oder CH_3 und R^5 = $-\text{OOC}-\text{R}^6$ oder $-\text{COOR}^6$ und R^6 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und wobei die Summe der Gewichtsprozente aus (A), (B) und (C) 100 ist.
- 10 Die Aufgaben wurden ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der eingangs geschilderten Ethylen-Alkin-Copolymerivate, wobei die Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls mit einem olefinisch ungesättigten Ester der allgemeinen Formel II in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Polymerisationssystems bei Temperaturen von 150 bis 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird, wobei man in Gegenwart von 200 bis 4000 Molppm Peroxid, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert.
- 15 20 25 30 35 Die erfindungsgemäßen Ethylen-Alkin-Copolymerivate bzw. Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerivate sind, je nach Molekulargewicht, feste bis wachsartige Substanzen, welche noch Doppelbindungen enthalten. Die Copolymerivate weisen ein durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, von 500 bis 500.000, bevorzugt 500 bis 10.000 auf. Für die Verwendung in Erdöldestillaten insbesondere geeignet sind Copolymerivate mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 1.000 und 5.000.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen, bezogen auf das Copolymerisat und außerdem eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel I: H-C≡C-R¹, wobei R¹ = 5 H(OCH₂CH₂)_n oder CH₂-R² und n = 1 bis 20 und R² = -OH, -OCOR³ oder -COOR³ bedeuten und R³ eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe ist. Beispiele für die ungesättigte Verbindung der Formel I sind Propin-1-ol-essigsäureester, Propin-1-ol, Methoxybutin-(1) und 10 Acetylen.

Besonders gut geeignet als Comonomer (I) ist der Propin-1-ol-essigsäureester.

15 Der Gehalt an der acetylenisch ungesättigten Verbindung (I) im Copolymerisat liegt zwischen 0,5 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat.

20 Bevorzugt sind Terpolymerisate, die neben 65 bis 98 Gewichtsprozent Ethylen und 1 bis 20 Gewichtsprozent der acetylenisch ungesättigten Verbindung (I) noch zusätzlich 1 bis 34 Gewichtsprozent einer dritten Komponenten, nämlich eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II):

25



30 einpolymerisiert enthalten, wobei R⁴ = H oder CH₃ und R⁵ = OOC-R⁶ oder COOR⁶ und R⁶ eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und die Summe der Gewichtsprozente aus (A), (B) und (C) 100 ist. Beispiele für die olefinisch ungesättigte Verbindung 35 der Formel (II) sind Vinylester wie Vinylacetat oder

Acrylsäureester wie Acrylsäureethylhexylester oder Acrylsäure-n-butylester. Besonders geeignet ist als drittes Comonomeres das Vinylacetat. Besonders bevorzugt sind Terpolymerisate, bei denen der Gehalt an Ethylen zwischen

- 5 75 und 80, an Verbindung (I) zwischen 3 und 15 und an Verbindung (II) zwischen 5 und 22 Gewichtsprozent liegt.

Die genannten Co- und Terpolymerisate können gegebenenfalls noch Restmengen von 0,01 bis 10, insbesondere 0,05
10 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polymerisat, der bei der Polymerisation nicht umgesetzten oder nach Beendigung der Polymerisation nachträglich zugesetzten Monomeren (I) und/oder (II) enthalten.

15 Die Ethylen-Alkin-Co- bzw. -Terpolymerisate werden hergestellt durch Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie gegebenenfalls mit einem ungesättigten Ester der allgemeinen Formel (II) in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich beschriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen zwischen 150 und 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsreglers.

25 Derartige Polymerisationsverfahren sind allgemein bekannt und beispielsweise in der Veröffentlichung von Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, 14. Band, Seite 137 bis 148 beschrieben. Die Bedingungen in der Polymerisationszone lassen sich apparativ zweckmäßig in sog. Rohrreaktoren und/oder Autoklavreaktoren einstellen. Unter Rohrreaktoren versteht man rohrförmige Polymerisationsgefäße, deren Längenausdehnung das 10.000- bis 40.000fache des kreisförmigen Rohrdurchmessers beträgt. In Autoklavreaktoren, deren Innenraum meist ein Verhältnis von Höhe

zu Durchmesser des kreisförmigen Querschnitts von 1:1 bis 20:1 hat, wird das Reaktionsgut mit Hilfe von Rührern bewegt. Angaben über Copolymerisationsverfahren des Ethylens mit copolymerisierbaren Verbindungen zu binären oder ternären Copolymerisaten in Gegenwart von radikalisch zerfallenden organischen Peroxiden oder Sauerstoff finden sich beispielsweise in den neueren US-Patentschriften 4 048 411, 4 093 795, 4 076 919, 4 217 431, 4 169 929, 4 087 601 und 4 074 040.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, in Gegenwart relativ großer Mengen Peroxid, nämlich 200 bis 4000, bevorzugt 400 bis 3000, besonders bevorzugt 800 bis 3000 Molppm, bezogen auf die Monomeren, copolymerisiert. Als Peroxid ist die Verbindung tert.-Butylperisononanat besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen Ethylen-Copolymerivate werden in einer Menge von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent als Zusatz zu Erdöldestillaten mit einem Siedebereich von 120 bis 400°C zur Verbesserung der Fließeigenschaften bzw. zur Erniedrigung des Fließpunktes und des "Cold Filter Plugging Points" nach DIN 51428 verwendet. Sie finden ferner in einer Menge von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten (Neutralölen) mit einem Siedebereich über 400°C, die nach bekannten Verfahren z.B. durch Vakuumdestillation erhalten wurden und als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Schmiermitteln dienen, zur Erniedrigung des Stockpunktes der Neutralöle. Gemische der erfindungsgemäßen Ethylen-Copolymerivate werden als Zusatz von Erdöldestillaten, die durch Vakuumdestillation als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Schmierölen erhalten wurden, zur Verbesserung der Kälteeigenschaften (Stockpunkt und Fließpunkt und/oder Cold-Filter-Plugging-Point-Wert) verwendet. Die erfindungsgemäß hergestellten neuen

Co- und Terpolymerisate können geringe Mengen höhermolekularer Polymerisationsprodukte enthalten, die man bei der Verwendung der Co- und Terpolymerisate als Zusätze zu Erdöldestillaten zweckmäßigerverweise durch die in DE-OS

- 5 28 32 738 beschriebene Maßnahme in Lösung halten kann. Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymerisate in Erdöldestillaten ist es zweckmäßig, daß sie noch geringe Mengen an Comonomeren enthalten, um das vorzeitige Ausfallen der höhermolekularen Polymerisationsprodukte zu
10 verhindern. Dazu können die Comonomeren einzeln oder gemeinsam in Mengen von 0,5 bis 5 Volumenprozent, bezogen auf das Ethylen-Co- bzw. -Terpolymerisat, nachträglich zugesetzt werden.
- 15 Die Erfindung wird durch nachfolgende Herstellungsbeispiele näher erläutert.

Versuchsbeispiele

- 20 Sämtliche Versuche wurden in einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven mit 1 l-Innenvolumen durchgeführt. Bei allen Versuchen betrug der Reaktionsdruck 1500 bar und die mittels kontinuierlich zudosiertem Peroxid eingestellte Reaktionstemperatur 240°C. Der Ethylenendurchsatz bewegte
25 sich zwischen 400 und 550 Mol/h. Als Initiator wurde in allen Fällen t-Butylperisononanat benutzt. Die angegebene Peroxidmengen beziehen sich auf die Monomerenkonzentration in Mol. Das Molekulargewicht des Polymerisats wurde nach dem üblichen Verfahren mittels üblicher Mengen Propionaldehyd als Reglersubstanz eingestellt und über die Schmelzviskosität bei 120°C in mm²/sec bestimmt.
- 30

Der Comonomerengehalt wurde im Falle der Ester durch Verseifen und Titration der überschüssigen Lauge bestimmt.

0054138

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/054808

Im Falle des Alkohols wurde der Gehalt an Polymerisat aus dem Gesamtsauerstoff unter Berücksichtigung entsprechender Korrekturwerte aus Vergleichsversuchen errechnet.

- 5 Die Versuchsbeispiele sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

0054138

BASF Aktiengesellschaft

- 9 -

O.Z. 0050/034808

10
15
20
25
30
35

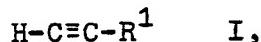
Versuchsbeispiele

Versuchsbeispiele			Ethylen- durchsatz (Mol/h)	Comonomer- Art	Dosierung (Mol/h)	Peroxid- verbrauch (ppm)	Viskosität (mm ² /sec)	Produktanalyse Comonomer- gehalt (Gew.-%)
Nr.	Art	Versuchsziel						
1	Beispiel	Copolymerisation	500	Essigsäure- propinester (I)	10	830	120	10.3
2	Vergleich	Copolymerisation	100	Essigsäure- vinylester (II)	9	65	210	9.8
3	Vergleich	Homopolymerisation	100	-	-	25	250	-
4	Beispiel	Terpolymerisation	180	(I) und (II)	28	2700	200	15/6
5	Vergleich	Copolymerisation	450	(II)	20	47	180	20
6	Beispiel	Copolymerisation	540	Propinol-1 (I)	9	1300	190	3.5
7	Beispiel	Terpolymerisation	540	Propinol (I) Vinylacetat (II)	7.5 15	950	130	3.8 20.0

Patentansprüche

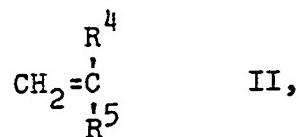
1. Ethylen-Alkin-Copolymerisate mit einem durchschnittlichen Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, zwischen 500 und 500 000, bevorzugt zwischen 500 und 10 000, insbesondere zwischen 1 000 und 5 000, die einpolymerisiert enthalten

- 5 (A) mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen, bezogen auf das Copolymerisat und
10 (B) eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel (I)



15 wobei $\text{R}^1 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20 und $\text{R}^2 = -\text{OH}$, $-\text{OCOR}^3$ oder $-\text{COOR}^3$ bedeuten und R^3 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist.

- 20 2. Ternäre Ethylen-Alkin-Alken-Copolymerisate nach Anspruch 1, bestehend aus 50 bis 99 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (A) und 0,5 bis 30 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (B) sowie zusätzlich
25 (C) 0,5 bis 49,5 Gewichtsprozent eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II)



30 wobei $\text{R}^4 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^5 = -\text{OOC}-\text{R}^6$ oder

-COOR⁶ und R⁶ eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und die Summe der Prozentzahlen aus (A), (B) und (C) 100 ist.

5

3. Verfahren zur Herstellung der Ethylen-Alkin-Copolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls mit einem olefinisch ungesättigten Ester der allgemeinen Formel II in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen von 150 bis 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird, wobei man in Gegenwart von 200 bis 4000 Molppm Peroxid, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert.
4. Verwendung der Ethylen-Alkin-Copolymerivate nach Ansprüchen 1 und 2 als Zusatz zu Erdöldestillaten in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gewichtsprozent.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0054138

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8697

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p>DE - A - 2 044 655 (BASF)</p> <p>* Anspruch *</p> <p>-----</p>	1	<p>C 08 F 210/02 C 10 L 1/18 C 10 M 1/28/ (C 08 F 210/02 238/00)</p>
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)			
<p>C 08 F 210/00 210/02 2/00 2/34 4/00 4/28 4/40</p>			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nüchternliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			
<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 22-03-1982	Prüfer	PERMENTIER